

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—67325

⑬ Int. Cl.³
B 01 J 4/00識別記号
1 0 5庁内整理番号
6703—4G⑭ 公開 昭和55年(1980)5月21日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 管式反応器に粒状の固体物質、殊に触媒を供給する方法及び装置

⑯ 特 願 昭54—146596

⑰ 出 願 昭54(1979)11月14日

優先権主張 ⑱ 1978年11月16日 ⑲ 西ドイツ
(DE) ⑳ P 2849664.2㉑ 発 明 者 ゲルト・ユルゲン・エンゲルト
ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフエン・ミューラ
ウシユトラーセ4㉒ 発 明 者 クラウス・デ・ハース
ドイツ連邦共和国6520ウオルムス21クルト・シユマツヘル・シ
ユトラーセ23㉓ 発 明 者 ルドルフ・マーギン
ドイツ連邦共和国6707シツフェ
ルシユタット・ラウレンティウ
スシユトラーセ2㉔ 出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ
フトドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフエン・カール
ボツシユーストラーセ38

㉕ 代 理 人 弁理士 田代丞治

最終頁に続く



明 細 書

1. 発明の名称 管式反応器に粒状の固体物質、殊
に触媒を供給する方法及び装置

2. 特許請求の範囲

(1) 管式反応器における多数の管に粒状の固体物質、殊に触媒を供給するにあつて、夫々異つた作用、組成及び／又は性質を有する2種以上のかかる固体物質を混合物として個々の管内に又は管群内に導入する方法に於て、均斉な物質流を2以上の貯蔵容器(1, 2)から夫々連続的に導き出し、個々の物質流(a, b)を夫々の調節器(14, 15)を介して時間的に所定の量宛別々に測定装置(M₁, M₂)へ各物質流を案内し、次に連続的に別々に測定された物質流を集合させ、機械的に制御可能な案内装置(8, 9)を介して充填すべき管(3)内へ装入することを特徴とする。管式反応器に粒状の固体物質、殊に触媒を供給する方法。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の方法に於て、相対的に多い或は僅少の異種の測定された物質流(a, b)を集合させて管(3)内に導入する前に混合



帯域(10)を経由して案内することを特徴する方法。

(3) 特許請求の範囲第1項記載の方法に於て、貯蔵容器(1, 2)から連続的に導き出される均斉な物質流(a, b)を、所定のプログラムに従つて制御されたコンベヤ秤量装置(M₁, M₂)へ給送し、その場合それら秤量装置に所屬する調節器(14, 15)が、コンベヤ秤量装置のベルト走行速度を変化させることによつて、別個に測定され次いで集合せしめられるべき物質流を制御し、殊に変化させることを特徴とする方法。

(4) 特許請求の範囲第1項乃至第3項の何れか1つに記載の方法に於て、1つの物質流(b)が1つ以上の他の均斉な物質流(a, a')のための不活性な稀釈剤であることを特徴とする方法。

(5) 反応器の上方の管端板(13)の上方に間隔を置いて装着された中間板(12)を有し、その中央部に、少くとも2個の出口(9a, 9b)及びこれら出口を開放し又は閉鎖する分配部材(6)を具備する漏斗状案内装置(9)が固定してあり、その場合出口に接続された可撓性パイプ(10)により、反応管(3)のオ



リフイスが順次に案内装置と接続可能であり、また中央部に配置された案内装置の上方には、所屬の貯蔵容器(1, 2)から連続的に原料供給される2個以上の測定装置(M_1, M_2)、好ましくはコンベヤ秤量装置が固定され、上記測定装置は相応する調節器(14, 15)によつて所定のプログラムに従つて時間的に変化せしめられる物質流(a, b)を測定装置下方に在る案内装置内へ連続投下することを特徴とする。管式反応器に粒状の固体物質、殊に触媒を供給する装置。

(4)特許請求の範囲第5項記載の装置に於て、案内装置(9)内の分配部材(8)もプログラム制御されることを特徴とする装置。

3 発明の詳細な説明

本発明は、管式反応器における多数の管に、粒状の固体物質、好ましくは触媒、殊に夫々異つた作用、組成及び／又は性質を有する少くとも2種の固体物質を迅速に充填する方法、並びに前記方法を実施するための貯蔵容器、測定装置及び案内装置の構成に係る。



管毎の触媒量は個々に秤量され、漏斗によつて注入される。触媒を緩徐に且つ慎重に注入すれば漏斗内及び管内での架橋現象は十分に回避できる。1つの管を充填するために必要な時間は、試作装置による経験では、3人の人間が夫々40秒づつ作業した場合、約120秒となる。この場合、速度決定要因は漏斗の配置と流動触媒の流出である。触媒の秤量、分配並びに搬送、取扱い、及び充填された管の封緘は同時に行なわれる。慎重に作業した場合、充填された管内の適度の圧力損失を補正することは原則としてほとんど必要ではない。例えば22000個の管を有する反応器を充填するために要する時間を見積ると、735人時(man hour)となる。反応器の管端板上の空間は多人数を収容し得る状態にないため、反応器の充填時間を任意に短縮することはできない。

他方、西ドイツ公告公報第2056614号(米国特許第3801634号)から、ガス相に於てプロピレンを酸化することによりアクリル酸を製造する2段階が公知となつており、この場合、両段階に於て



特開昭55-67325(2)

注入可能な触媒の固定床での炭化水素の選択的酸化はしばしば用いられる方法である。例えばブテン又はブタンから無水マレイン酸、 α -キシロールから無水フタル酸、エチレンから酸化エチレン、プロピレンからアクリル酸を製造する如き反応は著しく発熱的な反応である。この方法を工業的に実施するために、40000個にのぼる個々の管を有する管束反応器が使用される。発生した熱は管を包囲する冷却剤循環ループによつて排除される。

長年に亘つて、かかる工業的規模の反応器への時間のかかる充填に関して広く研究が行なわれている。手作業充填は長時間を要する。なぜならば個々の管は、触媒の全量及び嵩比重に関して再生可能なるように均齊に充填されねばならないからである。この充填方法を実質的に機械化するための従来の努力は期待通りの結果を挙げていない。反応器の軸線方向の全長に亘つて一定の活性を有する触媒床又は管式反応器充填体は一般に以下のようにしてもたらされる。



触媒の活性が流動方向に於て100%まで上昇するように、また第2反応段階中に得られ且つ凝縮性ガスの影響を実質的に受けない反応廃ガスが1部分第1段階へ返還されるように、上記活性は変化せしめられる。この場合、稀釈は、活性が反応管の入口から出口まで漸進的に又は段階的に100%まで上昇するように、行なわれる。しかしながら、反応管の端部より手前で100%活性が達成されるようにすることが有利である。一般に、このように変動活性を有する触媒床は、一定の活性を有する均質触媒を異つた活性を有する他の触媒と混合するか、或は比較可能の粒子寸法を有する不活性材料と混合することによつて最も簡単に製造することができる。このような変動触媒床の効果は実験室での研究では知られているが、工業的には利用可能ではなかつた。一定の活性を有する均質触媒を充填する場合にさえ発生する上記の問題のために、徐々に変化する活性分布をもたらしように反応器充填を行うことはこれまで不可能とされていた。尤も、断続的に稀釈された触媒床はこれま



で実際に於て時折使用されたことはある。その目的で不活性材料を夫々異つた比率で有している3~15種類の充填要素を上下方向に積層する。その場合、秤量された充填要素は混合された後漏斗によつて反応管内へ充填される。しかしながら、この充填方法には下記のような本質的な欠点がある。

- a) 工業的規模の反応器への充填は極めて時間がかかり、従つてほとんどの場合実施できない。
- b) 個々の管の圧力損失が相互に極めて大きな相異を示す。
- c) 触媒と不活性材料との混合は追加的な工程を伴う。
- d) 触媒と不活性材料との混合の際、充填時に好ましくない高い圧力損失を惹起する磨滅を生ぜしめる。
- e) もたらされる活性分布は準連続的であるにすぎない。

従つて、本発明の目的は、所定のプログラムに従つて一定の又は変化する活性分布が与えられ、後者の場合に変化が管の全長に亘つて又は全管束

(7)



装置が固定してあり、その場合出口に接続された可換性パイプにより、反応管のオリフィスが順次に案内装置と接続可能であり、また中央部に配置された案内装置の上方には、所属の貯蔵容器から連続的に原料供給される2個以上の測定装置、好ましくはコンベヤ秤量装置が固定され、上記測定装置は相応する調節器によつて所定のプログラムに従つて時間的に変化せしめられる物質流を測定装置下方に在る案内装置内へ連続投下することを特徴とするものである。2以上の物質流のための、時間的に変化可能に調節されるべき測定装置としては、時間的に迅速に目標値に調節できるという不可欠の前提に副うものであれば、コンベヤ秤量装置の他に、例えばスクリーヤ秤量装置、差動秤量装置、或いは注入型式の測定装置等の他の測定装置も使用される。

本発明は、作用の異なる物質、殊に触媒A及びBを混合することにより、充填すべき管内に又は管束の中の特定の管群内に、経済的な仕方で充填体を生出させることを可能とするものであり、充填

(9)



特開昭55-67325(3)

の中の一定の管群内でなされるように、管式反応器の管に粒状の固体物質を迅速に充填するための調節可能な機械的方法をもたらすことであり、且つ貯蔵容器から取り出されるべき別々の充填剤の変化測定が従来のように容量的に行なわれるのではなく、特に時間的に変化させて重量的に行なわれる如き、上記の方法を実施する装置をもたらすことである。

本発明によれば、この目的は、均質な物質流を2つ以上の貯蔵容器から夫々連続的に導き出し、個々の物質流を夫々の調節器を介して時間的に所定の量宛別々に測定する測定装置へ各物質流を案内し、次に連続的に別々に測定された物質流を集合させ、機械的に制御可能な案内装置を介して充填すべき管内へ装入することによつて達成される。

この方法を実施するための装置は、本発明によれば、反応器の上方の管端板の上方に間隔を置いて取脱し可能に装着された中間板を有し、その中央部に、少くとも2個の出口及びこれら出口を開放し又は閉鎖する分配部材を具備する漏斗状案内

(8)



体の活性は物質の混合比に依存する。このような基本的な関連に鑑みて、本発明の最も重要な特徴は、2つの物質流a及びb及び場合によつては更に他の物質流c……nが、集合せしめられ且つ混合される前に、測定装置及び調節装置によつて時間的に迅速に変化せしめられることである。夫々の物質流a、b……nは夫々の濃比重を以て相当する分量流に関連せしめられ、この濃比重は実際上略々一定であるとみなすことができる。垂直の状態に配置されている充填されるべき反応管に関しては、以下の事が数学的に実証される。

反応管の任意の軸線方向高さに於ける局部的活性関数 $a(x)$ を、触媒A+触媒Bの容量部に対する触媒Aの容量部の比率であるとし、且つこれを位置関数として数学的に表わすとする、活性関数 $a(x)$ と時間的に測定されるべき物質流 m_A 及び m_B (即ち、相当する分量流 v_A 、 v_B)との間には明確な数学的關係が存在する。関係方程式は変数x及びtを有する部分微分方程式を解明できる。これは、もし $a(x)$ 及び局部的幾何学寸法が予め分つ

(10)

ていれば、物質流 $m_A(t)$ 及び $m_B(t)$ が時間の関数として決定できるということを意味する。この明確な数学的關係は、2以上の要素A及びBが測定される場合にも適用されるものである。活性関数 $a(x)$ は任意の位置関数として見ることができる。

反応管を機械的に充填するための工業的に利用し得る装置に、上述の理論的考察を具体化するためには、時間的に変化し得る物質流をもたらし得る極めて正確な測定乃至秤量装置を必要とする。更に、その他に、案内装置及び分配装置を有する充填装置は、多数の管ができるだけ短時間内に工業的に見合う経費で充填できるように、構成されねばならない。本発明方法を実施するための調節可能な測定乃至秤量装置として、原則として、容積測定システム及び重量測定システムを使用することができる。しかしながら、本発明に帰結した開発作業においては、迅速に調節可能な重量測定装置がより好ましいことが実証されている。

次に添附図面を参照して本発明を更に詳細に説明する。

(11)

体的な構造的特徴を有しているコンベヤ秤量装置が特に好ましい。本発明に必要なことは、上記の秤量装置が迅速に変化する目標値に対して時間依存プログラム制御できるように調節されることであり、殊にその応答時間が短縮されることである。

物質流 a 及び b の希望の質量流量は秤量装置4及び5に目標値として予め設定されている。個々の反応管3に対する総充填量は、調節された搬送容量に基づいて、プログラム装置Prのタイマーによつて予め設定される。その場合、タイマーの電氣的出力信号は、秤量装置4及び5から落下せしめられた物質流 a 及び b を出力ノズル $9a$ 又は $9b$ と結合するように、漏斗状の排出容器9の上方領域に在る分配部材8を制御する。分配部材8は、出力ノズル $9a$ 、 $9b$ が2つだけの場合、フラップとして構成されているのが好ましく、そのフラップの上縁は、漏斗状集合装置9の、例えば長方形に形成された入口ノズルに対して近接して配置されている。分配部材8は予め選択された時間サイクルに従つて切換えられる。漏斗出口 $9a$ 、 $9b$ に

(13)

説明を簡便にするために、図示説明された装置は単に2つの物質流 a 及び b の時間的に変化する秤量及び混合に向けられている。しかしながら、2つ以上の貯蔵容器及び相応する数の時間的に迅速に変化する測定装置 M_1 、 M_2 をまとめて1つの機能ユニットにすることも可能であり、その場合、例えば3つの又は4つの物質流が混合及び充填システム内へ導入される。

反応管3内へ混合して導入されるべき流動性の、殊に粒状の固体物質A及びBは、大々貯蔵容器1及び2から、パンカーの下方に配置された測定装置 M_1 及び M_2 へ導入される。各測定装置は、一定の物質流 a 及び b を維持して所定の秤量装置4及び5へ搬送するために、公知の振動シュート6及び7を有している。振動シュート6及び7は、秤量装置4及び5の搬送ベルトと協働して、管内へ導入されるべき物質、殊に触媒が、僅かの磨損でゆるやかに取り扱われることが保証される。使用される秤量装置としては、例えば西ドイツ国特許第1266526号に概略的に記載されているような全

(12)

対して可撓性の殊に透明のパイプ10が固定されており、このパイプは各反応管3に取付けられている。パイプの長さは、反応器のできるだけ多数の管群の充填が可能となるようになされるべきである。この装置の最大有効半径は、パイプ10内での触媒の流動特性並びに中間板12から管端板13までの垂直距離 y によつて決定され且つ好ましくは実験によつて決定されるべきである。その他に、漏斗状集合装置9及びパイプ10は静的混合部分として作用する。良好な混合を達成するために、静的混合機に於て慣用されているようなじやま板をパイプ10内へ挿入することができる。2又はそれ以上の混合パンガ1、2と、相応する数の測定装置即ち秤量装置 M_1 、 M_2 とからなる充填装置全体は基板11に装着されているのが有利であり、該基板は中央部に開口を有しており、この開口には下方に流出口を有する漏斗状混合装置9の上方入口ノズルが挿入されている。この場合、漏斗状混合装置9を含む装置全体は更に中間板12に装着しておいてもよく、この中間板から管端板13上の反応管の導

(14)

入開口までの間隔 γ は反応器の外径寸法によつて決定される。

本実施例に概略的に示されている2成分の秤量装置は多数の成分の秤量用にも簡単に適用可能である。この場合、貯蔵パンカ $\overline{1}$ 、2…… x 及びその下方にある秤量装置 M_1, M_2, \dots, M_x は基板11上で例えば半径方向に配列されており、漏斗状取入装置9は分配部材8として、例えば充填弁装置から公知の回転素子を有している。更に、分配部材8は2以上の出口と関連せしめられることができ、所定のプログラムに従つて出口の相互間において周期的に切換えられる。上記装置は更に、搬送固状物質のダストの吸着装置を、可撓性パイプ10、分配部材8、又は秤量装置4及び5に設けることができるという利点を有している。殊に、触媒に対しては、反応管3内の附加的な圧力損失を阻止するために、ダスト除去装置が重要である。更に、物質流 a 及び b が秤量装置 M_1, M_2 の搬送ベルト上へもたらされる前に既にダストの分別が行なわれるように、振動シュート6及び7の底部にスリ



(15)

に指示する。このようにして、反応器の充填中、充填工程の實質的に連続する工業的作業がもたらされる。

本発明によれば、2種以上の粒状の固体物質、殊に触媒を管式反応器に充填する所用時間は、同様の流動特性又は注入特性を有する均質な固状物質を同様の反応器に充填する場合に比較して僅かに長いにすぎない。本発明の特別の適用例として、数千の単管を有する管式反応器を考慮することができ、その場合反応器は、管の全長に亘つて、又は全管束の中の一定の管群について一定の温度分布で操作される。この場合、例えば貯蔵パンカ $\overline{2}$ から取り出されるべき物質流 b はパンカ $\overline{1}$ から取り出されるべき物質流 a のための稀釈剤である。

「図面の簡単な説明

図面は本発明方法を実施するための本発明装置の概略図である。

尚、図示された主要部と符号との対応関係は以下の通りである。

1, 2……貯蔵容器(パンカー)、3……管(

ツトを設けることもできる。一般に、充填パイプ10の切換は手動的に十分に迅速に行うことができる。しかしながら、パイプ10の切換の機械化も可能であり、その為必要であれば同等に制御される切換装置(これ自体は本発明の範囲外にある)が提供される。

夫々異つた作用、成分及び/又は性質を有する2種類以上の粒状の固体物質をプログラム制御された混合物として管式反応器の管内へ充填するために、時間的に変化する物質流 a, b, \dots, n は、個々の物質の異つた嵩密度を考慮して、秤量装置 M_1, M_2 の調節器14及び15に目標値機能として予め与えられている。1つの管の充填後、分配部材8によつて他の出口ノズル9a又は9bに切換えられ、次の管に対する充填作業が直ちに開始される。分配部材8の制御も予め選択されたプログラムにより自動的に行なわれる。パイプ10の切換を手動的に行う場合には、分配部材8の制御は例えば音響学的又は光学的信号と結合され、それら信号は特定のパイプ10に切換が必要なことを作業者

(16)

反応管)、8, 9……案内装置(8…分配部材、9…漏斗状の排出容器、9a, 9b……出口)、10……混合帯域(可撓性パイプ)、12……中間板、13……管端板、14, 15……調節器

特許出願人
代理人 弁理士

バスフ アクチエンゲゼルシャフト

田 然



(17)

(18)

第1頁の続き

⑫発明者 フランツ・ネニンゲル
ドイツ連邦共和国6900ハイデル
ベルク・ツエーリングエルシュト
ラーセ25

⑬発明者 ホルト・シャウエル
ドイツ連邦共和国6704ムッテル
シュタット・プファルツリング
212

